

PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁵ : C08G 75/00	A1	(11) International Publication Number: WO 92/10527 (43) International Publication Date: 25 June 1992 (25.06.92)
(21) International Application Number: PCT/US91/09228 (22) International Filing Date: 6 December 1991 (06.12.91) (30) Priority data: 624,164 7 December 1990 (07.12.90) US 670,135 15 March 1991 (15.03.91) US (71) Applicant: THE DOW CHEMICAL COMPANY [US/ US]; 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland, MI 48640 (US). (72) Inventors: PIERINI, Peter, E. ; 2262 Ashby Avenue, Berkeley, CA 94705 (US). VERMEULEN, Robbert, M. ; 1585 Laverne Way, Concord, CA 94521 (US). DOLLINGER, Susan, E. ; 257 Clouse Lane, Granville, OH 43023 (US). WESSLING, Ritchie, A. ; 1126 Shattuck Avenue, Berkeley, CA 94707 (US). KIM, Peter, K. ; 48 White Pine Lane, Danville, CA 94506 (US).	(74) Agent: MAURER, Charles, J., III; The Dow Chemical Company, Patent Department, P.O. Box 1967, Midland, MI 48641-1967 (US). (81) Designated States: AT (European patent), BE (European patent), CA, CH (European patent), DE (European patent), DK (European patent), ES (European patent), FR (European patent), GB (European patent), GR (European patent), IT (European patent), JP, KR, LU (European patent), MC (European patent), NL (European patent), SE (European patent). Published <i>With international search report.</i> <i>With amended claims and statement.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR FABRICATING ORIENTED POLYBENZAZOLE FILMS (57) Abstract Films containing polybenzazole polymer dissolved in a solvent can be mechanically stretched to provide biaxial orientation. The resulting dope film can be coagulated. The polymer film has improved properties in the direction in which stretching occurs.		

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-503521

第2部門第4区分

(43) 公表日 平成6年(1994)4月21日

(51) Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 F I
 B 2 9 C 55/02 7258-4 F
 C 0 8 G 73/22 N T R 9285-4 J
 75/00 N T V 7308-4 J
 B 2 9 K 79:00
 81:00

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-502395
 (86) (22) 出願日 平成3年(1991)12月6日
 (85) 優先文提出日 平成5年(1993)6月4日
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 1 / 0 9 2 2 8
 (87) 国際公開番号 W O 9 2 / 1 0 5 2 7
 (87) 国際公開日 平成4年(1992)6月25日
 (31) 優先権主張番号 6 2 4 , 1 6 4
 (32) 優先日 1990年12月7日
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)
 (31) 優先権主張番号 6 7 0 , 1 3 5
 (32) 優先日 1991年3月15日
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ザ ダウ ケミカル カンパニー
 アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ
 ドランド, アボット ロード, ダウ セン
 ター 2030
 (72) 発明者 ビエリニ, ピーター イー.
 アメリカ合衆国, カリフォルニア 94705,
 パークレー, アッシュビィ アベニュー
 2262
 (72) 発明者 バルミューレン, ロバート エム.
 アメリカ合衆国, カリフォルニア 94521,
 コンコード, ラバーン ウェイ 1585
 (74) 代理人 弁理士 宇井 正一 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 配向ポリベンゾアゾールフィルムの加工方法

(57) 【要約】

溶媒に溶解されたポリベンゾアゾールポリマーを含む
 フィルムを機械的に延伸し、二軸配向を与える。得られ
 るドーパフィルムを凝固させる。このポリマーフィルム
 は延伸を行った方向に改良された特性を有する。

請求の範囲

1. 以下の工程、

(1) 溶媒及びポリベンゾアゾールポリマーを含むドーブを押し出し、ドーブフィルムもしくはシートを形成すること、

(2) ドーブフィルムもしくはシートが得けない温度及び速度でドーブフィルムもしくはシートを横断方向に延伸すること、及び

(3) 延伸されたドーブフィルムもしくはシートを凝固させ、それによりポリマーフィルムもしくはシートを形成すること、を有する、ポリベンゾアゾールフィルムもしくはシートの製造方法であって、ドーブフィルムもしくはシートの横断方向を横断、この横断方向を互いに引き離す位置を用いてドーブフィルムを機械的に延伸することを特徴とする方法。

2. ドーブが工程 1 において、ドーブフィルムの表面に横断方向引断力を加えないダイを通して押し出される、請求項 1 記載の方法。

3. ポリベンゾアゾールポリマーが、結晶領域を形成するに導いたドーブ内の濃度のリオトロピック液晶ポリマーである、前記請求項のいずれか記載の方法。

4. ドーブフィルムがその両側の縁の少なくとも 3 倍まで横断方向に延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。

5. ドーブフィルムがその両側の長さの少なくとも 3 倍まで横断方向に延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。

6. ドーブフィルムが工程 (2) において露出し位置を用いて延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。

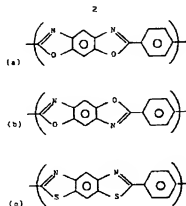
7. ドーブ内の溶媒がポリリン酸である、前記請求項のいずれか記載の方法。

8. リオトロピック液晶ポリベンゾアゾールポリマーを含むかつ

機械方向及び横断方向に少なくとも 241MPa (35Ksi) の引張強度を有するフィルムもしくはシートであって、フィルムもしくはシートの表面上の結晶領域が機械方向に対し±もしくは-θの反対のθの角度で配向していないことを特徴とするフィルムもしくはシート。

9. ポリベンゾアゾールポリマーがリオトロピック液晶ポリベンゾアゾールポリマーもしくはポリベンゾアゾールポリマーである、前記請求項のいずれか記載の発明。

10. ポリベンゾアゾールポリマーが下式のいずれかで表されるモノマーユニットを含む、前記請求項のいずれか記載の発明。



明 細 書

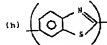
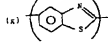
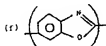
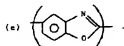
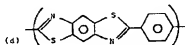
配向ポリベンゾアゾールフィルムの加工方法

本発明は、ポリベンゾアゾールポリマーを含むフィルム及びその製造方法に関する。

ポリベンゾアゾールポリマーは、典型的には非酸化性水酸溶液内での重合により合成され、酸及びポリマーを含む粘稠なドーブ溶液を形成する。フィルムを機械方向に延伸し、このフィルムを水中に回転させ、そして凝固させる回転ドラム上に押し出すことにより、ドーブから一軸配向フィルムが合成される。ドーブをチューブとして押し出し、これをマンドレル上で吹き込みもしくは押し込み、二軸配向を与え、次いで水中に浸して凝固させることにより、二軸配向フィルムが合成される。そのような方法の例は、Chenevey、米国特許第 4,487,735 号 (1984 年 12 月 11 日)、Lusignea、米国特許第 4,871,595 号 (1989 年 10 月 3 日)、Chenevey、米国特許第 4,898,424 号 (1990 年 2 月 6 日)、Hervey、米国特許第 4,938,235 号 (1990 年 7 月 3 日)、Hervey、米国特許第 4,963,428 号 (1990 年 10 月 16 日)、Lusignea、米国特許第 4,968,808 号 (1990 年 10 月 30 日)、及び Fujiwara、日本公開特許公報 63-74612 (1988 年 4 月 5 日公開) に記載されている。

ポリベンゾアゾールフィルムの製造方法には改良が必要である。前記方法により製造されたフィルムは一般に低いゲージ厚さを有する傾向がある。二軸配向は完全ではなく、フィルムは機械方向には良好な特性を有するが、横断方向に特性は低い。

現在の方法の他の欠点は、本質的に多層フィルムを形成することである。各層は同じポリマーを含むが、結晶質領域の分子は各層



のように延伸できるほど十分厚いべきである。普通の場合は第二段階からの最終製品の希望の厚さ及び所要の延伸によってかなり異なる。ほとんどの目的に対し、ドープフィルムもしくはシートは好ましくは厚さ少なくとも1ミル、より好ましくは少なくとも5ミル、最も好ましくは少なくとも25ミルである。ドープフィルムもしくはシートは好ましくは厚さ250ミル以下、より好ましくは100ミル以下である。所望により、「フィルム」は厚さ10〜15ミル以下の製品を意味し、「シート」は少なくとも10〜15ミルの厚さの製品を意味する。後述のため、本明細書において、「フィルム」はフィルム及びシートの両方を意味する。

所望により、加工条件においてドープに対し不活性である延伸可能なポリマー製品の2つの層の間にドープフィルムを挿し出すことが望ましい。好適なポリマーフィルムの例は、テフロン（商標）フルオロカーボンフィルム及び非晶質ポリエチレンフィルムを含む。特層は、ドープを押し出し後に貯蔵する場合に大気からドープを保護し、それ自身又は他のものと接触することを防ぐ。

第二段階において、ドープフィルムは少なくとも横断方向に機械的に延伸される。機械装置はドープフィルムの機械端を握み、この機械端を引き張る。ドープフィルムを機械方向及び/又は他の方向に延伸してもよい。ドープを多方向に延伸する場合、この延伸は一度に、方向に行われ、又は同時に2もしくはそれ以上の方向に行われる。通常、延伸は延伸された方向に最終製品の引張強度及び弾性率を高めるが、延伸された方向に最終製品の特性をわずかに低下させる。

ドープフィルムの個々のシートを、T.M.Loss Co.製のT.M.Loss（商標）フィルム延伸機のような装置上から所定角度を用いてパターン形で延伸してもよい。機械延伸は好ましくは連続ドープフィルム

を連続的に延伸する抽出設備で行われる。

ドープフィルムは公知の熱可塑性ポリマーと同様の方法で抽出される。通常、ドープフィルムは抽出設備を連続的に通過する。この装置の局部付近において、クランプのようなグリップ装置がドープフィルムの機械端を握む。ドープフィルムが抽出し装置を通過する際に、このグリップ装置はさらに離れて移動し、ドープフィルムの機械端をさらに握り取る。縮短装置は、延伸工程の前及び/又は後に、延伸が起らないゾーンを有していてもよい。抽出し装置及び方向の例は、多くの文献、例えばYoung、米国特許第2,473,404号（1949年5月14日）、Winch、米国特許第2,334,022号（1949年11月9日）、Wise、米国特許第2,616,012号（1952年11月18日）、Toalison、米国特許第3,571,846号（1971年3月23日）、Levyら、米国特許第4,104,769号（1978年8月8日）及びKwack、米国特許第4,802,564号（1989年9月5日）に記載されている。抽出し装置は、Marshall & Williams Co., Bruckner Machinery Corp.及びCrown Products等から入手できる。ドープと接触する材料は加工条件においてドープに対し不活性であるべきである。

ある抽出し装置は機械方向及び横断方向においてフィルムを同時に延伸できることが公知である。また、異なる速度で移動する一連のローラーのような、横断方向にフィルムを延伸する装置を抽出し装置の前又は後のフィルムラインに設置してもよい。

横断方向に延伸することは、ドープを縮短させた後のフィルムの横断方向の引張特性を改良する。横断方向の引張強度及び弾性率は延伸が大きいほど増し、機械方向の引張強度及び弾性率は横断方向の延伸が大きいとわずかに低下する（ドープを機械方向に延伸した場合を除く）。押し出されたフィルムは好ましくはその当時の横断

幅の少なくとも1.5倍、より好ましくは少なくとも2倍、さらに好ましくは少なくとも3倍、よりさらに好ましくは少なくとも4倍、最も好ましくは少なくとも5倍延伸される。この間延伸は機械方向にも行われる。最大延伸はドープフィルムもしくはシートの幅度により制限される。ほとんどの場合、ドープフィルムの当時の幅の約50倍以下である。

延伸は、ドープフィルムが受けないで延伸される温度及び速度で行うべきである。ポリリン酸に溶解したポリマーを含む製品ドープフィルムはガラス転移温度と同様の相変化を示す。延伸の温度は好ましくはガラス転移温度の5〜10℃以下ではなく、より好ましくは少なくともガラス転移温度である。延伸の最大温度はドープフィルムが安定であるに十分低いべきである。好ましくは延伸の間ドープフィルムのためる水を最小にするに十分低いべきである。延伸の温度は好ましくはドープのガラス転移温度よりも105℃まで高くなく、より好ましくは55℃までであり、最も好ましくは5℃までである。

ポリリン酸（82〜83パーセントa.p.f.）及び14重量パーセント硬質ロッドポリベンゾキソナールもしくはポリベンゾテアールを含む製品ドープについて、抽出し温度は好ましくは少なくとも20℃、より好ましくは少なくとも50℃、最も好ましくは少なくとも75℃である。この温度は好ましくは175℃以下、より好ましくは150℃以下、最も好ましくは125℃以下である。普通延伸速度は、ポリマー構造、分子重及び溶度、溶媒酸、並びにドープ温度のような多くの要因によって異なる。これは実験によって決定される。

第三段階において、延伸されたドープフィルムは巻回され、ポリベンゾテアールフィルムを形成する。通常、延伸されたドープフィルムは、ポリマーに対し溶媒でもありして溶媒に対し溶解性である液体と接触されることにより巻回される。この巻回媒体はメタノールのような有機物質であってよいが、好ましくは水性である。水性溶媒は塩基性であるか又はわずかに酸性であってよいが、好ましくは中性である。ドープを水不透過性ポリマー面フィルムの中に押し出しして延伸する場合、このフィルムは巻回される取少なくとも片面においてフィルムを割るべきである。ドープを水不透過性フィルムの中に押し出しして抽出しする場合は、最初にフィルムを巻回させるため全体を産生してよい。好ましくは残存溶媒の洗浄除去を促進するため巻回後にシートを少なくとも一回を割る。

溶媒がメタノールのような揮発性成分を含む場合、ポリマーは所望により溶媒を蒸発させることにより巻回される。好ましくは、揮発性成分はポリマーが巻回する前まで除去されない。蒸発されたドープは好ましくはポリマーを巻回するため溶媒と接触される。

巻回後、ポリベンゾテアールフィルムは好ましくは溶媒を実質的に除去するに十分な時間長される。このフィルムは好ましくはさらにしくは乾燥を妨げない材料で乾燥される。

巻回したフィルムは所望により熱処理によって圧縮される。この熱処理は好ましくは圧力で行われる。好ましくは少なくとも150℃、より好ましくは少なくとも250℃の温度で行われる。

前記工程を、ドープを押し出し抽出フィルムを形成し、この抽出フィルムを抽出し機に通し、そして抽出されたフィルムを抽出し機内又はその後に巻回させる一つの連続法に統合してもよい。この連続法は所望により横断方向もしくは横断機械方向にドープフィルムを延伸する装置をさらに含んでいてもよい。又は、1つ以上の工程を並行に分断してもよい。例えば、抽出フィルムをローラーの上に巻く、抽出しするまで乾燥してもよい、巻回前に抽出したフィルム

ルムを保存し又はさらに加工してもよい。樹脂前に抽出されたフィルムは2つの以上の層を一層に圧縮し、より厚いシートを形成してもよい。樹脂前に強化繊維を抽出したフィルムに圧縮し、プレプレグを形成してもよい。樹脂前に抽出されたフィルムを金型上に積重ねてもよい。

本発明の方法により回収されたフィルムは前記のようなポリベンゾゾールポリマーを含み、好ましくは本質的にポリベンゾゾールポリマーよりなる。これは、例えば膜に導くようにともよく、又は、又は構造に導くようにより厚くてもよい。厚さは好ましくは少なくとも0.1ミルであり、より好ましくは少なくとも0.2ミルである。平均厚さ偏差は好ましくはパーセント未満であり、より好ましくは0.5パーセント未満である。

最終ポリベンゾゾールフィルムの最終の特徴はその目的とする用途によって異なる。横断方向のポリマーフィルムの平均引張強度は好ましくは少なくとも35ksi(240Mpa)、より好ましくは少なくとも50ksi(345Mpa)、さらにより好ましくは少なくとも70ksi(480Mpa)、最も好ましくは少なくとも100ksi(690Mpa)である。縦断方向のポリマーフィルムの平均引張強度は、比較的均等のとれたフィルムにおいて同様である。

比較的均等のとれたフィルムの機械及び横断方向の平均引張弾性率は好ましくは少なくとも約3ksi(21GPa)、より好ましくは少なくとも約8ksi(34GPa)、最も好ましくは少なくとも約9ksi(48GPa)である。フィルムは断断もしくは縦断方向のいずれかにおいて、より高い弾性を有していてもよいが、両方向においてではない。

機械延伸が有利である理由の1つは、各方向における延伸度の選択が容易である点にある。例えば、フィルムは機械方向に均等に延伸されずに横断方向に延伸される。又は、フィルムは、ドープ及び気置が許容する、機械もしくは横断方向においてあらゆる比で延伸される。

機械延伸は広範囲の延伸を許容するが、機械延伸を用いて製造されたフィルムは種々の引張特性を有する。フィルムの引張強度及び／又は引張弾性率は、横断方向において少なくとも機械方向ほどの高きである。例えば、均等のとれた特性を有するフィルムの機械及び横断方向の平均引張強度及び／又は引張弾性率は、好ましくは10パーセント以下であり、より好ましくは5パーセント以下である。又は、引張強度又は弾性率は、均等のとれない特性を有するフィルムにおいて機械方向又は横断方向のいずれかにおいて實質的に高い。スリットダイ及びこの方法を用いて製造されたフィルムは、従来の方法において図紙ダイ及び吹込バブルを用いて製造されたフィルムと構造的に異なる。前記のように、図紙もしくは吹込ダイよりチューブを押し出す。そしてチューブを吹き出すことにより製造されたフィルムは、ポリマーの機械方向に押し出しもしくは90度の角度で配向されたネマチックポリマーの独立した層を含んでいる。しかし、これはフィルム上に二重引張特性を有すると思われる。したがって、フィルムはより単純化できよう。

Luxigen, "Film Processing and Applications for Rigid Rod Polymers", The Materials Science and Engineering of Rigid Rod Polymers, 256 (Materials Research Society 1989) 参照のこと。例えば、米特許第4,898,324号、4,939,235号、4,963,425号、及び4,966,806号に開示された方法によって製造されたフィルムは、片面において角度 θ で配向されたポリマー、他の面におい

て角度 θ で配向されたポリマー、及びポリマーが實質的に配向されていない中間層を含む。

本発明の好ましい方法によりスリットダイを押し出し出されそして機械延伸されたフィルムは従来の方法によって実現された特性と等しい二軸引張特性を有する。しかし、本発明のフィルムのポリマーは、もしくは θ の均一な好ましい角度に配向されていない。このフィルムのある領域は多数の独立した層を含まないが、2方向においてより等方向である。この差は温度変化に伴うフィルムの反り及び／又は剥離を最小にするに有利である。剥離抵抗性における弱点は、ドープフィルムをそれと延伸しない場合大きく、ドープフィルムをより延伸した場合に小さい傾向にある。

本発明の好ましいフィルムは、単方向ドープより延伸されたフィルムとは異なり、横断及び縦断方向において異方向性である。好ましいフィルムは、等方向ドープより延伸されたフィルムより強力である。

このフィルムはコーティングもしくは構造材料として有効であり、膜は電子基層である。

本発明の方法を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例

以下の例は、本発明を説明するものであって、明細書及び請求の範囲をなんら限定するものではない。特に示さない限り、割合及びパーセントは重量基準である。

例1—バッチ機械延伸

14重量パーセントスルホニルベンゾエキサゾール(タタスルホン)中25℃において約25-40の内部粘度)を含むポリリン酸(85重量パーセント P_2O_5)の母液をラム押出機を用いて0.005インチの厚膜を有する0.5インチのスリットを導く。押出機内のバレル温度は

180℃であり、ダイ温度は180℃である。押出速度は5.5cm³/minである。ドープフィルムを厚さ0.003インチの薄いたリットラフィルムオレチレン(PiPE)の2つのシートの間に入れる。得られる生成物はP T P E フィルムの間に0.005 - 0.007インチのP B Oを含むサンドイッチである。

4.375インチ×4.375インチのサンプル数個をこのフィルムから切り取る。このサンプルを、約140℃の空気温度及び約125℃のプレート温度を有するT.M. Long機械延伸機に所定の時間入れる。サンプルを温度が平衡になるまで30分間保ち、次いで2インチ/secの速度で所望の延伸比に達するまで、横断方向もしくは縦断方向、又は両方向に延伸する。サンプルを空気ガンで冷却し、回収する。

各サンプルの片側からP T P E フィルムを剥がす。各ドープフィルムをスチールフープに固定し、乾いオン水に48時間浸漬する。次いで各サンプルをフープ上で300℃において1.5時間乾燥させる。次いで各サンプルを各サンプルから切り取り、横断方向において引張強度及び引張弾性率についてテストする。テスト速度はASTM D 882-83に示されている。引張測定はインストロン(商標)引張試験機を用いて行う。この結果を表1に示す。バッチ延伸は連続抽出装置における特性の好ましいバッチスケール最良であると考えられる。

伸び率 (%)	単引強度 (KSI)	単引延伸率 (%)
1 : 1	11.7	591
1 : 1	12.4	976
1 : 1	12.5	971
2.0 : 1	15.5	811
2.5 : 1	21.7	1262
3.0 : 1	24.4	1725
3.5 : 1	24.4	1858

例2—PBOフィルムのパッチ機械延伸

14重量パーセント炭素ロッドシソーポリベンゾオキサゾール (I.V.20~40d/g) 及びポリリン酸 (約82~84重量パーセント P_2O_5) を含むドープを180 °Cのバレル温度及び160 °Cのダイ温度を有する5インチスリットダイに通して押し出す。押出物は交差し、エアギャップを有する。各ドープフィルムは15ミル厚のポリエチレン (PETG) (MODAR 8765 フィルム) の2つのシートの間で挟まれている。この多層構造体を種々の速度のロール上に集め、エアギャップに垂直にフィルム上で延伸する。押出の条件を表2(A)に示す。

ドープフィルムを約4インチ×約4インチのサンプルに切り取る。各サンプルを、約105 °Cのプレート温度及び約50 °Cの空気温度で2インチ/secの速度で1 Mil Longフィルム延伸機上で1軸もしくは二軸延伸する。機械及び横断方向の延伸比を表2(A)及び表2(B)に示す。例えば、1/2はサンプルを横断方向にその当初の幅の2倍延伸し、機械方向に延伸しなかったことを意味し、一方3/3はサンプルを横断方向にその当初の幅の3倍に延伸し、機械方向にその当初の長さの3倍に延伸したことを意味する。

表2(B)

伸び率 (%)	MD引強度 (KSI)	TD引強度 (KSI)	MD引延伸率 (%)	TD引延伸率 (%)
1 1/2	60.7	38.4	3.28	2.14
2 2/2	60.9	39.7	4.01	2.26
3 2/2	65.3	58.0	4.29	3.31
4 1/3	35.2	71.3	2.18	5.09
5 1/3	34.8	34.4	3.55	3.27
6 1/3	42.5	45.8	3.04	2.91
7 3/3	88.5	14.4	5.27	1.16
8 2/3, 5	46.8	41.2	2.84	2.25
9 3/5	55.7	65.1	3.71	4.36
10 4/4	17.3	46.4	2.32	4.85

1 機械及び横断方向に同時に延伸

1 機械及び横断方向に順に延伸

例3—PBOフィルムの抽出

ポリリン酸 (84重量パーセント P_2O_5) 中14重量パーセントポリベンゾオキサゾールを含む組成物を0.020インチのギャップを有する5インチスリットダイを通して押し出す。押出物温度は160 °Cであり、ダイ温度は180 °Cである。押出速度は9.4cm/minである。押し出されたドープはエアギャップを有し、非晶質ポリエチレンフィルムの2つの0.015インチシートに取り出され、多層構造体形成する。この多層構造体を85~97 °Cの温度及び5 ft/minの速度で抽出し、横断方向に4倍に延伸する。この延伸されたフィルムを例1及び例2のようにして熱固くせ、乾燥する。これを300 °Cにおいて1.5時間加熱し、その後乾燥ドープから取り出す。引張特性を例1のように

延伸されたサンプルを冷却し、梱包する。このサンプルは、多層構造体を約4分間浸漬し、次に両面シートを剥がし、水中に24時間浸漬することにより梱包される。大径形テストサンプルを横断方向及び機械方向に切り取り、例1のようにして引張強度及び延伸率をテストする。結果を表2(B)に示す。

表2(A)

7778	バレル圧力 (psi)	ダイ圧力 (psi)	ダイギャップ (インチ)	延伸速度 (cm/min)	延伸比
1	2120	650	0.010	12.15	1/2
2	3090	690	0.005	20.19	2/2
3	2120	650	0.010	12.15	2/2
4	2120	650	0.010	12.15	1/3
5	2240	680	0.010	63.45	1/3
6	2200	680	0.010	28.70	1/3
7	2120	650	0.010	12.15	3/3
8	2120	650	0.010	12.15	2/3, 5
9	1200-1300	230	0.040	5.60	3/5
10	2120	650	0.010	12.15	4/4

1 機械及び横断方向に同時に延伸

1 機械及び横断方向に順に延伸

してテストする。このフィルムの引張強度は、機械方向に約46.6Ksiであり、横断方向に約69.9Ksiである。このフィルムの引張延伸率は機械方向に約2.03Ksiであり、横断方向に約4.16Ksiである。

例4—PBOフィルムの抽出

以下の点を除く、例3の方法に従う。

(1) 押出温度は約180 °Cであり、押出速度は約10.2cm/minである。

(2) フィルムを横断方向にその当初の長さの3倍に延伸し、その後4 ft/minで移動するスロー延伸ローラーと12 ft/minで移動するラフスト延伸ローラーの間で約90 °Cの温度において延伸することにより抽出する。

(3) 得られるフィルムを、機械方向延伸の終了時に横断方向にその幅の5倍に抽出する。

このフィルムの引張強度は、機械方向に約55.7Ksi、横断方向に約85.1Ksiである。このフィルムの引張延伸率は、機械方向に約3.71Ksi、横断方向に約4.36Ksiである。

例5—PBOフィルムの抽出

ポリリン酸 (83~85重量パーセント P_2O_5) 中14重量パーセントポリベンゾオキサゾールを含む組成物を0.030インチのギャップを有する6インチスリットダイを通して押し出す。押出温度は160 °Cであり、ダイ温度は160 °Cである。押出速度は10.2cm/minである。押し出されたドープはエアギャップを有し、厚が約0.003インチの2つのシートに抽出され、多層構造体形成する。この多層構造体を3.5インチ×3.5インチに切り取る。このPTFシートを剥がし、各ドープフィルムサンプルをImasota二軸延伸機モデルNo. 81X-703を用いて機械及び横断方向に同時に延伸する。延伸比、温度及び速度を表3に示す。延伸前に各サンプルを10秒間

平成5年6月 4 日

加熱し、延伸装置において水中で延伸する。このサンプルを直径16インチのステールフープに固定し、脱イオン水に浸漬し、95℃で4時間乾燥し、300℃に1.5時間加熱する。

表3 (A)s

サンプル	延伸比	延伸速度 (℃)	延伸速度 (mm/sec)	引張り強度 引張り(4)厚さ (mm)
11	4/4	101	40	590-750
12	4/4	139	80	580-710
13	4/4	135	20	690-760
14	5/5	135	20	610-680
15	5/5	135	20	660-810

このフィルムの引張特性を測定し、表3 (B) に示す。

表3 (B)

サンプル	MD Tens. (KSI)	TD Tens. (KSI)	MD Tens. (MPa)	TD Tens. (MPa)	MD Tens. (GPa)	TD Tens. (GPa)
11	114	75.2	8.57	6.18	785	519
12	107	71	8.81	4.84	738	490
13	105	69	8.58	5.58	724	480
14	94.5	78.6	7.35	7.45	651	541
15	75.7	64.2	5.63	5.04	522	443

Tens. Str. : 引張強度
Tens. Mod. : 引張弾性率

特許庁長官 麻 生 産 原

- 特許出願の表示
PCT/US91/08228
- 発明の名称
配向ポリベンゾアゾールフィルムの加工方法
- 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国、ミシガン 48640、ミッドランド、
アボット ロード、ダウ センター 2030
名 称 ザ ダウ ケミカルカンパニー

- 代 理 人
住 所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号虎ノ門ビル
電話 (3504) 3721
氏 名 井野士 (7709) 平 井 正 一

(外4名)

- 特正審の提出年月日
1992年5月11日 (受理日)

- 添付書類の目録

(1) 特正審の翻訳文

1 通



請求の範囲

1. 以下の工程、

(1) 膨張及びポリベンゾアゾールポリマーを含むドープを押し出し、ドープフィルムもしくはシートを形成すること、

(2) ドープフィルムもしくはシートが膨げない温度及び速度でドープフィルムもしくはシートを横断方向に延伸すること、及び

(3) 延伸されたドープフィルムもしくはシートを凝固させ、それによりポリマーフィルムもしくはシートを形成すること、

を有する、ポリベンゾアゾールフィルムもしくはシートの製造方法であって、ドープが工程(1)において、ドープの表面に横断方向延伸力を加えないダイを通して押し出される、請求項1記載の方法が工程(2)において、ドープフィルムもしくはシートの横断方向を、互いにこの横断方向を引張り強さを用いて機械的に延伸されることを特徴とする方法。

2. ドープが工程1において、ドープフィルムの表面に横断方向延伸力を加えないダイを通して押し出される、請求項1記載の方法。

3. ポリベンゾアゾールポリマーが、結晶領域を形成し、通したドープ内の濃度のリオトロピック液晶ポリマーである、前記請求項のいずれか記載の方法。

4. ドープフィルムがその当初の幅の少なくとも3倍まで横断方向に延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。

5. ドープフィルムがその当初の長さの少なくとも3倍まで機械的に延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。

6. ドープフィルムが工程(1)において横断方向延伸力を用いて延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。

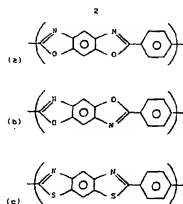
7. ドープ内の膨張がポリラン酸である、前記請求項のいずれか

記載の方法。

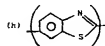
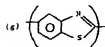
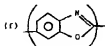
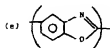
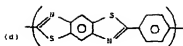
8. リオトロピック液晶ポリベンゾアゾールポリマーを含むかつ機械方向及び横断方向に少なくとも24(MPa(35KSI))の引張強度を有するフィルムもしくはシートであって、フィルムもしくはシートの表面上の結晶領域が機械方向に對しもしくは-θの反斜の対一の角度で配向していないことを特徴とするフィルムもしくはシート。

9. ポリベンゾアゾールポリマーがリオトロピック液晶ポリベンゾアゾールもしくはポリベンゾアゾールポリマーである、前記請求項のいずれか記載の方法。

10. ポリベンゾアゾールポリマーが下式のいずれかで表されるモノマーユニットを含む、前記請求項のいずれか記載の方法。



平成5年6月4日



特許庁長官 藤 生 康 隆

- 特許出願の表示
PCT/US91/09228
- 発明の名称
配向ポリベンゾアゾールフィルムの加工方法
- 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国、ミシガン 48640、ミッドランド、
アボット ロード、ダウ センター 2030
名 称 ザ ダウ ケミカル カンパニー

- 代 理 人
住 所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号静光虎ノ門ビル
〒105 電話 (3504)0721
氏 名 井澤士 (7709) 半 井 正 一
(外4名)

- 補正書の提出年月日
1992年11月19日

- 添付書類の目録
補正書の略訳文



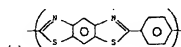
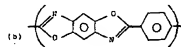
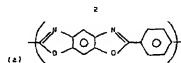
1 通

請求の範囲

- 以下の工程。
(1) 樹脂及びポリベンゾアゾールポリマーを含むドーブを押し出し、ドーブフィルムもしくはシートを形成すること。
(2) ドーブフィルムもしくはシートが経けない温度及び速度でドーブフィルムもしくはシートを横断方向に延伸すること、及び
(3) 延伸されたドーブフィルムもしくはシートを凝固させ、それによりポリマーフィルムもしくはシートを形成すること。
を有する、ポリベンゾアゾールフィルムもしくはシートの製造方法であって、ドーブが工程(1)において、ドーブの表面に横断方向延伸力を加えないダイをとおして押し出される、そしてドーブフィルムが工程(2)において、ドーブフィルムもしくはシートの横断末端を覆い、互いにこの横断末端を引き寄せ装置を用いて機械的に延伸されることを特徴とする方法。
2. ドーブが工程1において、ドーブフィルムの表面に横断方向延伸力を加えないダイを通過して押し出される、請求項1記載の方法。
3. ポリベンゾアゾールポリマーが、液晶領域を形成するに選したドーブ内の濃度のリोटロピック液晶ポリマーである、前記請求項のいずれか記載の方法。
4. ドーブフィルムがその当初の幅の少なくとも3倍まで横断方向に延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。
5. ドーブフィルムがその当初の長さの少なくとも3倍まで機械方向に延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。
6. ドーブフィルムが工程(2)において凝固装置を用いて延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。
7. ドーブ内の溶媒がポリリン酸である、前記請求項のいずれか

記載の方法。

- リोटロピック液晶ポリベンゾアゾールポリマーを含むかつ機械方向及び横断方向に少なくとも215Paの引張強度を有するフィルムもしくはシートであって、フィルムもしくはシートの表面上の液晶領域が機械方向に平行もしくは一θの反対の均一の角度で配向していないことを特徴とするフィルムもしくはシート。
3. ポリベンゾアゾールポリマーがリोटロピック液晶ポリベンゾアゾールもしくはポリベンゾアゾールポリマーである、前記請求項のいずれか記載の発明。
10. ポリベンゾアゾールポリマーが下式のいずれかで表されるモノマーユニットを含む、前記請求項のいずれか記載の発明。



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵ 識別記号 序内整理番号
 B 2 9 L 7:00 4 F

F I

(81) 指定国 EP (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F R, G B, G R, I T, L U, M C, N L, S E), C A, J P, K R

(72) 発明者 ドリンジャー, スーザン イー,
 アメリカ合衆国, オハイオ 43023, グラ
 ンビル, クローズ レーン 257

(72) 発明者 ウェスリング, リッチー エー,
 アメリカ合衆国, カリフォルニア 94707,
 パークレー, シャッタック アベニュー
 1126

(72) 発明者 キム, ビーター ケー,
 アメリカ合衆国, カリフォルニア 94506,
 ダンビル, ホワイト バイン レーン 48